

①, ②
18 B 68
(13 F 12)

特 許 庁

特 許 出 願 公 告

特 許 公 報

昭38-19111

公告 昭 38.9.21

出願 昭 35.12.30

特願 昭 35-51447

発 明 者

宮 本 憲 一

横浜市鶴見区大黒町35日東化学
工業株式会社中央研究所内

同

有 富 勇 美

同 所

同

鎮 目 憲 哉

同 所

同

吉 野 孝 親

同 所

出 願 人

日東化学工業株式会社

東京都千代田区丸の内1の4番地1

代 表 者

東 海 林 武 雄

(全6頁)

ア ク リ ロ ニ ト リ ル の 製 造 法

発明の詳細な説明

ここに述べる二つの発明は、いずれもプロピレンの気相アンモノキシデーションによりアクリロニトリルを製造する方法に関するもので、第一の発明は新規な触媒に、第二の発明はこの触媒の活性を向上させるための助触媒にそれぞれ関係する。

従来プロピレン、酸素およびアンモニアを気相において一段で反応させた場合、アセトニトリルは相当量生成するがアクリロニトリルはほとんど生成しないか、生成してもその量はきわめて僅かであることが知られている。

最近にいたり、触媒として燐モリブデン酸ピスマスを用いてプロピレンのアンモノキシデーションを行う方法が提案され、比較的高収率でアクリロニトリルが得られるということで注目されているが、この方法においてもやはりアセトニトリルが副生し、その量はアクリロニトリルの10重量%またはそれ以上に達するため副生アセトニトリルの利用を併せ考える必要があり、またこの方法においてはアクロレインも少量ではあるが副生し、そのため反応生成物よりアクリロニトリルを回収して精製する時の障害となるなどこの方法とても工業的には必ずしも欠点がない訳ではない。特にこの触媒においては水分を過剰に用いないとアンモニアの分解が多く、そのため副生アクロレインが多く生成する。

さてこの発明は、アクリロニトリルをプロピレン、酸素およびアンモニアとから有利に得ようとして研究した結果完成されたもので、これらの発明によれば副反応は炭酸ガス生成反応が主なものであり、他に少量のシアン化水素は生成するがアセトニトリルはほとんど生成しない。またアクリロニトリルの回収と精製に障害となるアクロレイン

もほとんど生成しない。この点は従来法と異なるこれら発明の著しい特徴である。またこの発明によれば分解によるアンモニアの損失およびそれに費やされる酸素の損失が少いため反応中アンモニアおよび酸素の有効量が存在し、従つて不飽和ニトリルへの転化率が大きいという特徴がある。

このような特徴をもたらす第一の発明は、プロピレン、酸素およびアンモニアの混合物を気相において

(A) アンチモンの酸化物および

(B) 鉄、コバルトおよびニッケルからなる群から選ばれる1種または2種以上の金属の酸化物とを合体してなる触媒に接触させることを特徴とするアクリロニトリルの製造法である。そして第二の発明は上記触媒の活性を向上させるべく添加する助触媒に関係するもので、プロピレン、酸素およびアンモニアの混合物を気相において

(A) アンチモンの酸化物

(B) 鉄、コバルトおよびニッケルからなる群から選ばれる1種または2種以上の金属の酸化物および

(C) (1) 珪素の酸素酸もしくはその塩、(2) 燐の酸素酸もしくはその塩、(3) 硫黄の酸素酸もしくはその塩および(4) 砒素の酸素酸もしくはその塩からなる群から選ばれる1種または2種以上の化合物とを合体してなる触媒に接触させることを特徴とするアクリロニトリルの製造法である。

両発明において用いられる酸化物(A)と酸化物(B)を合体してなる触媒はいわゆる共助触媒ということが出来るもので、(A)および(B)はそれぞれ単独ではアクリロニトリルの生成反応に対しほとんど活性を示さないが、両者を合体

した場合にはじめてここに見出されたような活性を示す。(以下活性という用語は他に特別の記載のない限りアクリロニトリルの生成反応に対する選択的活性を表すものとし、炭酸ガス等の副生物をも含めた総括的な酸化活性と区別して使用する。)

(B)としては、主として経済上の理由から酸化鉄が好んで用いられる。従つて両発明において用いられる触媒の最も代表的なものは酸化アンチモンと酸化鉄とを合体してなるものであるが、合体の効果は(A)および(B)2成分系よりなる第一の発明においてはアンチモンと鉄との原子比が5:95~95:5附近から認められ、最適原子比は30:70~90:10、特に55:45~80:20である。

この原子比から明かなように、アクリロニトリル生成反応に対するこの触媒の最高活性はややアンチモン過剰の側に在る。鉄過剰の触媒によりアンチモン過剰触媒の示す活性と同等またはそれ以上の活性が得られるならば第一の発明の有用性はさらに向上することになる。この要請に応えるものが第二の発明であつて、前記の(C)群に属する化合物を助触媒として配合すると、アンチモン過剰触媒の場合には添加の効果は必ずしも認められないが鉄過剰触媒の場合にはその活性が著しく向上する。そののみならず(A)(B)(C)3成分系を適当に組み合わせることにより(A)(B)2成分系の最適原子比(その原子比はほぼ70:30)のときえられる以上の好ましい活性がえられる。

助触媒として用いられる酸素酸(塩)は水素酸(塩)に対応し、酸素を含む無機酸(塩)〔理化学辞典(1953)〕として解釈されるべきで、酸化階梯の高低および脱水の有無若しくはその程度を問わない。また塩は金属塩、アンモニウム塩および有機塩基塩のいずれであつてもよい。

これらの化合物の中には分解温度が低いためプロピレンの気相アンモノキンデーションの温度において安定には存在しない害のものもあるが、それでも助触媒としての効果が認められるところから判断すると、触媒を製造するに当つてこれらの化合物を添加した後に煅焼または沈澱などの操作を行う際に、これらの化合物のあるものは酸化階梯のより高い化合物となり、または脱水若しくは加水が起つてアンモノキンデーションの温度において安定である化合物に変化しているものと推定され、中には(A)または(B)と化合するものもあるであろうと考えられる。

従つてこの明細書中において合体するというこ

とは、物理的な混合の他に化学的な結合をも包含していることを理解すべきである。

上記定義により規定される助触媒の中で特に適当である化合物としては硼酸、硼砂、磷酸、硫酸、硫酸カルシウム、硫酸カリ、硫酸第二鉄および亜亜硫酸などをあげることができる。(A)および(B)よりなる組合せ触媒にこれらの助触媒を配合するときの比率は(A)/(B)の比率により異なるが、その組合せ触媒中のFe・CoまたはNi1原子に対してP・SまたはAsとして計算された分子をそれぞれ0.05~0.30モル特に0.15~0.3モル配合するのがよい。硼素の場合にはBとして計算された分子を上記の4倍量配合するのがよい。

(A)および(B)を、またはさらに(C)を合体してなる触媒は単独に用いられることは勿論であるが、この種反応において普通行われるように担体に担持しても用いられることはいうまでもない。担体としては当業者に公知のものがいずれも用いられるが、中でもシリカ特にけい素土がよい。そして上記触媒は、担体への担持方法をも含め、当業者に公知の多数の触媒製造法のいずれかによつて製造することができる。

例えば合体すべき金属の酸化物を予め調製しておき、第二の発明にあつては(C)を配合した後これらをそのまま担体と共に練和および成型して触媒とする方法、(A)および(B)の一方または両方を無機酸塩若しくは有機酸塩の形としておき、第二の発明にあつては(C)を添加した後、これらを水その他の適当な溶剤に溶解または懸濁させて担体と共に練和および成型し、次いで煅焼して触媒とする方法および水酸化物として担体に担持させた後煅焼して触媒とする方法などをあげることができる。

反応条件は両発明とも同じでよい。しかしながら第2の発明にあつては(C)群よりえられる助触媒の種類およびその添加量によつて最適の反応条件が多少異なることは当然である。

酸素源としては如何なるものでもよいが、経済上の理由から空気が好んで用いられる。そして酸素/プロピレンのモル比は大きい方がよく、1以上が望ましいが、高濃度のオレフィン炭化水素を使用するときはその爆発の上限を考慮に入れるとこのモル比は当然制限をうけ、例えばプロピレンを用いる場合最適なモル比は1.8程度となる。

アンモニア/プロピレンのモル比は0.7~2程度が適当であるが、ここに見出された触媒はアン

モニアを分解しないので、この比を1以上にする必要はほとんどない。アンモニアの分解がないということは、アンモニアを過剰に用いる必要がないということの他に、アンモニア分解に費やされる酸素の損失がないため酸素/オレフィン炭化水素のモル比を反応中充分大きく保つことができるという利点があり、このことはアクリロニトリルへの転化率を高めるに与つて力がある。

前述のように、従来公知の隣モリブデン酸ピスマス触媒にはアンモニア分解能が大きいという欠点があり、発明者らの実験によればアンモニアの分解を抑えるためにはプロピレンの3倍モル以上の水を添加する必要があるが、これらの発明では熱的にも操作上からも不利となるのを免れない水添加をほとんど必要としない。

しかし炭酸ガス生成を抑えるためには水添加は多少有効であるから、必要ならばこれらの発明においても水添加を行つてもよい。その場合の水の量はプロピレンの3倍モル以下で充分である。

酸素源として純酸素の代りに窒素との混合物である空気を用いてもよいことから明かなように適当な稀釈剤を併用することは勿論差支えない。

またプロピレン、酸素、アンモニアおよび場合によつて併用する稀釈剤は必ずしもガス状としてまたは混合物として反応器へ送入する必要はない所望ならば液化しうる成分は液状で送入してもよく、また別々の送入口から反応器へ送入することも差支えない。要するに触媒に接触する時に気相混合状態にあればよい。反応を行わせる温度は350~550°C程度が適当で、400~500°C程度の温度が特によい結果を与える。反応は大気圧附近で行うのが操作上好ましいが、必要ならば減圧または加圧下で行つてもよい。

固形触媒を用いる気相接触反応では空間速度が重要な反応条件となるが、この発明の方法では1500~100 h r⁻¹程度が適当で、400~200 h r⁻¹程度の空間速度が特によい結果を与える。

反応生成物から目的のアクリロニトリルを回収するには、反応器出口ガスを冷水またはアクリロニトリルの抽出に適した溶剤で洗滌すればよい。その他この種反応に常用される回収法はいずれも用いることができる。

これらの発明を実施するに当つては、気相接触反応に常用されている固定触媒式、移動触媒式および流動触媒式のいずれの装置をも用いることができる。

以下に実施例を示す。転化率は次式に従い計算

したものである。

$$\text{転化率}(\%) = \frac{\text{生成物の炭素重量}}{\text{送入プロピレンの炭素重量}} \times 100$$

実施例 1

酸化アンチモン-酸化鉄触媒を次のようにして製造する。

三塩化アンチモンに少量の水を加え、乳鉢中で充分すりつぶした後稀薄アンモニア水中に投入し生成する沈澱を濾過、洗滌および乾燥(300°C)して三酸化アンチモンをつくる。

このようにしてつくつた三酸化アンチモン 152g を硝酸第二鉄(9水化物) 169g、精製けい藻土 120g、硝酸 21cc および水 200cc と共に乳鉢中で充分混和して泥状とし、これを8時間にわたつて徐々に加熱して固型物とする。次いでこの固型物を粉碎し、少量の水と共に練和して粘土状としてから4mm径×4mm高程度に成型する。

これを540±10°Cで1時間煅焼し、さらに2時間この温度に保持する。

このようにして製造された触媒のアンチモン：鉄の原子比は5：2である。

この触媒 200cc を、いわゆる1inガス管として知られている。

近似内径27.6mmの引抜鋼管に充填し反応管とする。反応器は亜硝酸ソーダと硝酸カリの等量混合物よりなるナイターによつて加熱しその温度を430°Cに保つ。

この反応器へ次の組成のガスを空間速度 400 h r⁻¹ となるように送入する。

プロピレン	8.7%
アンモニア	8.7%
酸素	14.7%
窒素	58.7%
プロパン	0.4%
水	8.8%

転化率は次の通りであつた。

アクリロニトリル	49%
炭酸ガス	15%
シアニ化水素	5%
一酸化炭素	2%
未反応プロピレン	25%

なおアクロレインおよびアセトニトリルはほとんど生成しなかつた(いずれも0.2%以下)。

実施例 2

酸化アンチモンを91gに、硝酸鉄を337gにそれぞれ変え、実施例1に記載した方法に従つてアンチモン：鉄の原子比が3：4の触媒を製造する

この触媒を用い実施例1の実験を反復して次の転化率を得た。

アクリロニトリル	31%
炭酸ガス	20%
シアン化水素	2%
一酸化炭素	1%
未反応プロピレン	45%

なおアクロレインおよびアセトニトリルはほとんど生成しなかつた。

実施例 3

実施例2の触媒において、酸化アンチモン、硝酸鉄およびけい藻土などを混和して加熱乾燥し、えられた固型物を粉碎して練和する際に硼酸を13.6g添加し、他は同様の操作によりアンチモン：鉄原子比3：4、硼酸含有量0.06 (B_4O_7/Fe モル比)の触媒を製造する。この触媒を用い実施例2の実験を反復して次の転化率を得た。

アクリロニトリル	52%
炭酸ガス	17%
シアン化水素	3%
一酸化炭素	3%
未反応プロピレン	26%

なおアクロレインおよびアセトニトリルはほとんど生成しなかつた。

実施例 4

硼酸を27.2gに変え、実施例3に従つて硼酸含有量0.13 (B_4O_7/Fe モル比)の触媒を製造する。この触媒を用いる場合の最適反応条件は反応浴温480°C、空間速度200 h^{-1} であり、このとき次の転化率をえた。

アクリロニトリル	57%
炭酸ガス	15%
シアン化水素	3%
一酸化炭素	3%
未反応プロピレン	24%

なおアクロレインおよびアセトニトリルはほとんど生成しなかつた。

実施例 5

酸化アンチモンを60.7gに、硝酸鉄を337gにそれぞれ変え、実施例1に記載した方法に従つてアンチモン：鉄の原子比が2：4の触媒を製造す

る。この触媒を用い反応浴温を400°Cに変えて実施例1の実験を反復し次の転化率を得た。

この場合はアンチモン：鉄の原子比が小さいのでアクリロニトリルの転化率は低く炭酸ガスの生成量が多い。

アクリロニトリル	8%
炭酸ガス	34%
シアン化水素	0%
一酸化炭素	3%
未反応プロピレン	55%

なおアクロレインおよびアセトニトリルはほとんど生成しなかつた。

実施例 6

実施例5の触媒において、酸化アンチモン、硝酸鉄およびけい藻土などを混和する際に硼酸を27.2g添加し、他は同様の操作によりアンチモン：鉄の原子比2：4、硼酸含有量0.13 (B_4O_7/Fe モル比)の触媒を製造した。

この触媒を用い実施例5の実験を反復したところ次の転化率を得た。

アクリロニトリル	42%
炭酸ガス	20%
シアン化水素	5%
一酸化炭素	2%
未反応プロピレン	30%

なおアクロレインおよびアセトニトリルはほとんど生成しなかつた。

実施例 7~10

実施例2の触媒において、酸化アンチモン、硝酸鉄およびけい藻土などを混和する際に85%磷酸硫酸カルシウム(±水化物)、硫酸カリおよび亜硫酸をそれぞれ6.5cc、8.0g、9.7g、および5.4g添加し、他は同様の操作により4種の触媒を製造する。いずれもアンチモン：鉄原子比3：4助触媒含有量はP、S、AsとFeとの原子比としてこれをあらわすと0.06になる。これらの触媒を用い実施例2の実験を反復してそれぞれ次の転化率を得た。

なおいずれの場合にもアクロレインおよびアセトニトリルはほとんど生成しなかつた。

実施例 番号 生成物	7	8	9	10
助触媒	H_2PO_4	$CaSO_4$	K_2SO_4	As_2O_3
アクリロニトリル	33%	45%	37%	40%
炭酸ガス	15%	20%	18%	23%
シアニ化水素	3%	5%	8%	5%
一酸化炭素	4%	4%	4%	4%
未反応プロピレン	39%	27%	32%	27%

実施例 11

実施例 1 における硝酸第二鉄の代りに硝酸コバルト (6 水化物) を 251g 用いた以外は実施例 1 と全く同様にして触媒を製造した。このようにして製造された触媒のアンチモン：コバルトの原子比は 5：2 である。この触媒を用いて実施例 1 の実験を反復して次の転化率を得た。

アクリロニトリル	35%
炭酸ガス	18%
シアニ化水素	3%
一酸化炭素	4%
未反応プロピレン	38%

なおアクロレインおよびアセトニトリルの生成はいずれも 0.5% 以下であつた。

実施例 12

実施例 1 における硝酸第二鉄の代りに硝酸ニッケル (6 水化物) 251g を用いた以外は実施例 1 と全く同様にして触媒を製造した。このようにして製造された触媒のアンチモン：ニッケルの原子比は 5：2 である。この触媒を用いて実施例 1 の実験を反復して次の転化率を得た。

アクリロニトリル	41%
炭酸ガス	15%
シアニ化水素	1%
一酸化炭素	2%
未反応プロピレン	38%

なおアクロレインおよびアセトニトリルはほとんど生成しなかつた。

リンモリブデン酸ビスマスとの比較例

この実験は第二の発明に使用する触媒とリンモリブデン酸ビスマス触媒 (ベルギー特許第 571200 号記載) との最適反応温度における性能を比較するために行なつたものであり、特に両者についてアンモニアの分解とアクリロニトリル転化率との関係を明らかにしたものである。

この実験に使用した反応管は実施例 1～13 に使用したと同じものであるがこの反応管にはその途中に多数のサンプル抜出口が装備されており、こ

れによつて触媒を通過する間の反応過程を知ることができる。

以下に示すような触媒をこの反応管に充填して実施例 1 と同じ組成の原料ガスを空間速度 200 h^{-1} となるように送入した。

その結果次の事実が認められた。

リンモリブデン酸ビスマス触媒

(最適反応浴温 450°C における実験)

ベルギー特許第 571200 号の実施例 1 に準じて非成型状態の触媒をつくり、これを本発明の実施例 1 と同じ粒状物に成型したものを使用した。

原料ガスがこの触媒層を通るときはその層のすきを通過した所ですでにアンモニアは仕込み量に対してわずか 7% しか存在しなかつた。この時のアクリロニトリル転化率は約 28% であつた。またシアニ化水素、アセトニトリルなどはほとんど生成していなかつた。即ちすきを通過するまでにアンモニア・バランスは $7+28=35\%$ であり、残余の 65% は無意味に分解 (窒素と水に分解) したことになる。

このようにアンモニアが急速に失われてしまうのでこれ以後はアクリロニトリルは極めてわずかしか生成せず、出口においてわずか 35% (転化率) であつた。これに対してアクロレインは漸増し、出口付近 (すきの位置) で最高 15% (転化率) であつた。

また炭酸ガスは出口で約 17% (転化率) であつた。(水蒸気の効果)

以上の実験は水とプロピレンとのモル比が約 1：1 の場合であるがこれを約 3：1 以上にとると上記の欠点はかなり克服される。即ち水とプロピレンとのモル比を 4：1 にした以外は上記と同様に反応させたところ、すきの位置を通過した処では未反応アンモニアは約 50% 存在し、アクリロニトリルの転化率は約 35% であつた。それ以後もアンモニアが充分あるのでアクリロニトリル生成量は漸増して出口において約 58% (転化率) となる。なおこの時にはアクロレインの生成は出口において

1% (転化率) であり炭酸ガスは8% (転化率) であつた。

またアセトニトリルは5% (転化率) 生成し、これはアクリロニトリルの10重量%に相当する。本発明の触媒 (実施例4の触媒)

この触媒は最適反応浴温が480°Cであるのでこの温度で比較実験を行なつた。

この触媒では水とプロピレンとのモル比が約1:1の場合にも、前記隣モリブデン酸ビスマスにおける水分過剰の場合と同じような結果を示し、アンモニア・バランスはむしろそれよりも5~10%よくほとんど分解は認められない。(ただし炭酸ガス生成は少なくなるらない。)

その出口における生成物と転化率はすでに実施例4に示した通りである。

特 許 請 求 の 範 囲

1 プロピレン、酸素およびアンモニアの混合物を気相において

(A) アンチモンの酸化物および

(B) 鉄、コバルトおよびニッケルからなる群から選ばれる一種または二種以上の金属の酸化物とを合体してなる触媒に接触させることを特徴とするアクリロニトリルの製造法。

2 プロピレン、酸素およびアンモニアの混合物を気相において

(A) アンチモンの酸化物

(B) 鉄、コバルトおよびニッケルからなる群から選ばれる一種または二種以上の金属の酸化物および

(C) (1)硼素の酸素酸もしくはその塩、(2)燐の酸素酸もしくはその塩、(3)硫黄の酸素酸もしくはその塩および(4)砒素の酸素酸もしくはその塩からなる群から選ばれる一種または二種以上の化合物とを合体してなる触媒に接触させることを特徴とするアクリロニトリルの製造法。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.